

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 38 622 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 F 9/38**

②① Aktenzeichen: 199 38 622.6  
②② Anmeldetag: 14. 8. 1999  
④③ Offenlegungstag: 22. 2. 2001

DE 199 38 622 A 1

⑦① Anmelder:  
SKW Trostberg AG, 83308 Trostberg, DE

⑦② Erfinder:  
Hitzler, Martin, Dr., 83342 Tacherting, DE; Fleischer,  
Frank, Dr., 35708 Haiger, DE; Hammer, Benedikt, Dr.,  
83342 Tacherting, DE

⑤⑤ Entgegenhaltungen:  
WO 96 38 455 A1  
WO 96 27 602 A1  
= US 53 48 338 A

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Verfahren zur Herstellung von N-(Phosphonomethyl)glycin

⑤⑦ Es wird ein Verfahren zur Herstellung von N-(Phosphonomethyl)glycin beschrieben

a) durch Oxidation von N-(Phosphonomethyl)iminodisäure (PMIDA) mit Peroxiden in wäßrigem Medium in Gegenwart eines heterogenen Katalysators im Temperaturbereich von 50 bis 100 °C,

b) anschließender Abtrennung des festen Katalysators aus der wäßrigen Reaktionssuspension von Stufe a),

c) Aufkonzentrierung der Reaktionslösung aus Stufe b), insbesondere durch Eindampfen sowie

d) Abtrennung des N-(Phosphonomethyl)glycins aus der aufkonzentrierten Reaktionslösung aus Stufe c), insbesondere durch Filtration, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man als Katalysator Aktivkohle mit einer Korngrößenverteilung 98% 6 150 µm sowie 6 40% 10 µm verwendet.

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Aktivkohle-Katalysatoren verbinden hohe Produktselektivität mit hoher konstanter Aktivität und ermöglichen eine Steigerung der Ausbeute bei gleichbleibender Produktreinheit.

DE 199 38 622 A 1

69

Die vorliegende Erfindung betrifft ein mehrstufiges Verfahren zur Herstellung von N-(Phosphonomethyl)glycin durch Oxidation von N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure (PMIDA) mit Peroxiden in Gegenwart eines heterogenen Katalysators.

N-(Phosphonomethyl)glycin ist in der Landwirtschaft ein unter dem Namen Glyphosate bekanntes hochwirksames Herbizid mit voll-systemischer Wirkungsweise. Es erfaßt ein- und mehrjährige Unkräuter und Ungräser. Die Anwendung ist vielseitig und hat weltweit enorme wirtschaftliche Bedeutung erlangt.

Für die Herstellung von Glyphosate (PMG) gibt es entsprechend dem Stand der Technik einige Produktionsverfahren. Beispielsweise werden in den Patenten US 3,950,402, EP 0 472 693 B1 sowie US 4,147,719 Verfahren zur Oxidation von PMIDA mit Sauerstoff oder Peroxiden in Gegenwart eines auf Aktivkohle gebundenen Edelmetalls (Pt/C, Pd/C, Rh/C) beschrieben. In anderen Verfahren wird die Umsetzung nur mit Aktivkohle als Katalysator durchgeführt (EP-A 0 162 035, DE-OS 30 17 518, US 3,969,398, WO 96/38455, WO 96/27602). Aus der Patentschrift ES 9202254 ist bekannt, PMIDA in Gegenwart eines Ionenaustauscharzes – bevorzugt eines Kationenaustauschers in protonierter Form – mit Peroxiden umzusetzen.

Die beschriebenen Verfahren, auch wenn sie hoch effizient sind, besitzen aber alle gewisse Nachteile. So bedingt der Einsatz von auf Trägern fixierten Edelmetallkatalysatoren, daß sich unter den vorherrschenden Reaktionsbedingungen das Edelmetall vom Träger lösen kann und sich im Produkt und in der Mutterlauge anreichert. In der EP 0 472 693 B1 ist beschrieben, daß dieses "leaching" durch Spülen mit Stickstoffgas minimiert werden kann, was jedoch zusätzlichen technischen Aufwand bedeutet.

Allgemein bedingt der Einsatz von molekularem Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gasen die Verwendung von teuren Druckreaktoren unter Beachtung hoher Sicherheitsmaßnahmen. Da die Reaktion bei Normaldruck sehr langsam abläuft, wird sie bevorzugt bei Drücken zwischen 2 und 20 bar und im Temperaturbereich von 80–150°C durchgeführt. In der Patentanmeldung EP-A 0 162 035 ist eine Möglichkeit zur Beschleunigung der Reaktion beschrieben, indem man die Aktivkohle in einem vorgelagerten Schritt oxidativ behandelt. Dieser zusätzliche Aktivierungsschritt ist zeitaufwendig und energetisch ungünstig, denn er bedarf sehr hoher Temperaturen (900–1200°C).

Verwendet man Wasserstoffperoxid als Oxidationsmittel in Kombination mit Aktivkohle als Katalysator, so können die oben genannten Nachteile weitgehend vermieden werden, jedoch liegen die Ausbeuten bei den bekannten Verfahren (WO 96/38455; WO 96/27602) hinter den Ausbeuten der oben beschriebenen Verfahren zurück. Dies liegt u. a. daran, daß die darin beschriebenen Aktivkohlen z. T. nur moderate Produktselektivitäten, schlechte Abtrennbarkeiten und kurze Standzeiten aufweisen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Glyphosate

- a) durch Oxidation von PMIDA mit Wasserstoffperoxid in wäßrigem Medium in Gegenwart eines Aktivkohle-Katalysators im Temperaturbereich von 50–100°C,
- b) anschließender Abtrennung des festen Katalysators aus der wäßrigen Reaktionssuspension von Stufe a),
- c) Aufkonzentrierung der klaren Reaktionslösung aus Stufe b), insbesondere durch Eindampfen sowie
- d) Abtrennung des Glyphosates aus der aufkonzentrierten Reaktionslösung aus Stufe c), insbesondere durch Filtration,

zu entwickeln, welches die genannten Nachteile entsprechend dem Stand der Technik nicht aufweist, sondern mit geringem technischen Aufwand zu einer signifikanten Steigerung der Ausbeute an N-(Phosphonomethyl)glycin führt.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man als Katalysator Aktivkohle mit einer Korngrößenverteilung von  $98\% \leq 150 \mu\text{m}$  sowie  $\leq 40\% \leq 10 \mu\text{m}$  verwendet.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß unter Verwendung der erfindungsgemäßen Aktivkohlen deren Filtrationseigenschaften in Stufe b) erheblich verbessert und damit die Ausbeuteverluste in Stufe b) minimiert werden konnten. Außerdem war es nicht vorhersehbar, daß die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Aktivkohlen ohne vorherige Aktivierung hohe Produktselektivitäten aufweisen, die gebrauchten Aktivkohlen ohne Reinigungs- oder Reaktivierungsschritt aus Stufe b) in Stufe a) wieder zurückgeführt werden können sowie gute Filtrationseigenschaften und lange Standzeiten besitzen.

Das Verfahren entsprechend der vorliegenden Erfindung umfaßt mindestens vier Stufen. In der ersten Stufe a) erfolgt die Oxidation von PMIDA in wäßrigem Medium, wobei die Reaktionsbedingungen in weiten Grenzen variiert werden können. Die Reaktionstemperatur liegt im Bereich von 50 bis 100°C, insbesondere aber zwischen 60 und 70°C, um die thermische Belastung schon während der Reaktion möglichst gering zu halten. Als Peroxid wird vorzugsweise Wasserstoffperoxid eingesetzt. Es können hierbei alle üblichen Konzentrationen an wäßriger Wasserstoffperoxid-Lösung verwendet werden, wobei hauptsächlich die 30%-ige Lösung zum Einsatz kommt. Gearbeitet wird vorzugsweise mit einem Molfaktor an Wasserstoffperoxid von 1,5 bis 5 bezogen auf die Menge an eingesetzter PMIDA. Insbesondere wird ein Molfaktor zwischen 1,7 und 2 bevorzugt, da hier die beste Wirtschaftlichkeit gegeben ist. Die Einsatzmenge an Aktivkohle kann im Bereich von 5 bis 50 Gew.-% variiert werden, wobei aus wirtschaftlichen Gründen bevorzugt 15 bis 25 Gew.-% eingesetzt werden. Die Konzentration der wäßrigen Suspension wird vorzugsweise auf 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte PMIDA, eingestellt, insbesondere aber auf 5 bis 10 Gew.-%. Reaktionstechnisch wird so vorgegangen, daß Wasser, PMIDA und Aktivkohle bei Reaktionstemperatur vorgelegt werden und das Wasserstoffperoxid über einen konstanten Zeitraum zugegeben wird. Die Reaktionszeiten betragen abhängig von der Temperatur und vom Katalysatoranteil zwischen einer und drei Stunden.

In der anschließenden Stufe b) wird der feste Katalysator aus der wäßrigen Reaktionsstufe a) abgetrennt, was nach bekannten Methoden wie z. B. Filtration oder Zentrifugation erfolgen kann. Vorzugsweise wird die Abtrennung durch Filtration bei Reaktionstemperatur von 50 bis 90°C ggf. auch unter Druck vorgenommen. Der Abtrennungsschritt wird bevorzugt bei 60 bis 70°C und in einer Zeit von 5 und 120 Minuten, insbesondere aber zwischen 10 und 30 Minuten, durch-

geführt. Der abgetrennte Katalysator wird gemäß einer bevorzugten Ausführungsform ohne weiteres oder nach einer Wäsche in die Reaktionsstufe a) zurückgeführt. Es ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch möglich, einen bestimmten Anteil des Katalysators pro Reaktionsansatz auszuschleusen und durch frischen Katalysator zu ersetzen.

Nach Abtrennung des Katalysators wird die (klare) Reaktionslösung aus Stufe b) in der Stufe c) durch Eindampfen aufkonzentriert, wobei die Aufkonzentrierung vorzugsweise bei Temperaturen von 20 bis 90°C und im Vakuum von 20 bis 700 mbar bis zu einem bevorzugten Wassergehalt von 10 bis 70 Gew.-% durchgeführt wird. Die thermischen Verluste an Glyphosate werden minimal, wenn bei Temperaturen von 40 bis 60°C und im Vakuum von 80 bis 200 mbar nicht länger als vier Stunden eingedampft wird.

Anschließend wird in Stufe d) die Abtrennung des Glyphosates aus der aufkonzentrierten Reaktionslösung aus Stufe c) insbesondere durch Filtration, aber auch Zentrifugation vorgenommen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann das Produkt (Glyphosate) einem Reinigungsschritt mit Wasser unterworfen werden und das Waschwasser mit der wäßrigen Reaktionslösung aus Stufe d) (Mutterlauge) vereinigt werden.

Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, die Mutterlauge aus Stufe d) (wäßrige Reaktionslösung aus Stufe d)) in Stufe b) (Katalysatorabtrennung) und/oder Stufe c) (Aufkonzentrierung) ganz oder nach Ausschleusung eines Teilstroms zurückzuführen. Auf diese Weise wird die Mutterlauge in einen Kreisprozeß eingebunden, der die Menge an zu entsorgender Mutterlauge vermindert und die Restmengen an Glyphosate gemäß dessen Löslichkeit in der Mutterlauge wieder in den Prozeß zurückführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren weist folgende überraschende Vorteile auf:

Reduzierung der Menge an Katalysator 20

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Aktivkohle-Katalysatoren verbinden hohe Produktselektivität mit hoher konstanter Aktivität. Diese Eigenschaften ermöglichen in effektiver Weise die Führung des Katalysators in einem Kreisprozeß, der die Einsatz- und Abfallmengen erheblich reduziert.

Steigerung der Ausbeute bei gleichbleibender Produktreinheit 25

Die Steigerung der Ausbeute im erfindungsgemäßen Verfahren beruht darauf, daß die Katalysatoren lange Standzeiten besitzen und zum anderen die thermischen Verluste am Produkt Glyphosate durch kurze Filtrationszeiten minimiert werden können.

Durch die Eigenschaft von Aktivkohle, organische Moleküle zu adsorbieren, bleibt bei frischer Aktivkohle ein Teil des gebildeten Glyphosates auf der Aktivkohle haften und mindert so die Ausbeute. Die Aktivkohle fällt meist als feuchter Filterkuchen an und durch die anhaftende Mutterlauge wird darin gelöstes Glyphosate mit ausgeschleust. Diese Anfahr- und Abfahrverluste werden minimiert, wenn beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Katalysator mit langer Standzeit eingesetzt wird. Die guten Filtrationseigenschaften des erfindungsgemäßen Aktivkohle-Katalysators reduzieren die thermischen Ausbeuteverluste dadurch, daß die optimale Reaktionszeit in Stufe a) nicht durch den Filtrationsschritt in Stufe b) verlängert wird. Zusätzlich wird eine Steigerung der Ausbeute erzielt, wenn in Stufe c) (Aufarbeitung) die Reaktionslösung unter milden Bedingungen und schnell eingedampft wird.

Aus den genannten Vorteilen ergibt sich eine Kostensenkung in doppelter Hinsicht, nämlich durch die Verringerung der Kosten für Glyphosate aufgrund der erhöhten Ausbeute bei gleichbleibender Produktreinheit und durch die Einsparung an Kosten für die Anschaffung und Entsorgung des Katalysators. Die nachfolgenden Beispiele mit Vergleichsbeispielen sollen die Erfindung näher veranschaulichen.

Zeichenerklärung 45

PMG N-(Phosphonomethyl)glycin = Glyphosate

PMIDA N-(Phosphonomethyl)iminodiessigsäure

Ausbeute bezogen auf 100% reines Glyphosate

E = Erfindung

V = Vergleich 50

Beispiele

Beispiel 1

Standzeiten von pulverigen und körnigen Aktivkohlen bei 90°C 55

In 100 ml Wasser wurden 0,9 g (15 Gew.-% bezogen auf PMIDA) in Tabelle 1 angegebene Aktivkohle und 5,9 g (0,026 mol) PMIDA bei 90°C vorgelegt. Sodann wurden unter Rühren 5,9 g (0,052 mol; 2,0 Moläquivalente bezogen auf PMIDA) 30%-ige wäßrige Wasserstoffperoxidlösung innerhalb von 15 Minuten zur 90°C heißen Vorlage tropfenweise zugegeben und nach beendeter Zugabe die Reaktionsmischung weitere 30 Minuten bei 90°C gerührt. Anschließend wurde die Aktivkohle heiß filtriert (90°C, 5 Minuten) und die klare Reaktionslösung im Vakuum bis zur Trockene eingedampft (30 Minuten). Die Reaktion wurde wie oben beschrieben wiederholt, jedoch wurde die zurückgewonnene Aktivkohle gemäß der angegebenen Anzahl an Zyklen in Tabelle 1 eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 3

Aktivkohle	Differenz der Ausbeute an PMG vom 2. zum 1. Zyklus
------------	-------------------------------------------------------

ChemViron Carbon FZ 140x325	+ 4,4
--------------------------------	-------

Beispiel 4

Vergleich der Filtrationszeiten von Aktivkohlen (Stufe b))

In 650 l Wasser wurden 10 kg der in Tabelle 4 angegebenen Aktivkohle suspendiert und über eine Druckkutsche (2 bar) mit einer Filterfläche von 0,25 m<sup>2</sup> filtriert. Die durchschnittlichen Filtrationszeiten sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

	Norit SA 4 (V) <sup>1)</sup>	Norit SX Plus (E)	ChemViron Carbon FZ 140x325 (E)
Filtrationszeit (Ø)	3 h 30 min	1 h 30 min	50 min

<sup>1)</sup> Korngrößenverteilung: 32 % ≤ 10 µm, 98 % ≤ 360 µm

Beispiel 5

Optimiertes Verfahren mit Rückführung der erfindungsgemäßen Aktivkohle ChemViron Carbon FZ 140 × 325 und der Mutterlauge bei 70°C

In 1500 ml Wasser wurden 18,7 g Aktivkohle ChemViron Carbon FZ 140 × 325 (15 Gew.-% bezogen auf PMIDA) und 124,9 g (0,55 mol) PMIDA bei 70°C vorgelegt. Sodann wurde unter Rühren 124,7 g (1,10 mol; 2,0 Moläquivalente bezogen auf PMIDA) 30%-ige wäßrige Wasserstoffperoxidlösung innerhalb von 60 Minuten zur 70°C heißen Vorlage tropfenweise zugegeben und nach beendeter Zugabe die Reaktionsmischung weitere 60 Minuten bei 70°C gerührt. Anschließend wurde die Aktivkohle filtriert (70°C, 10 Minuten), die klare Reaktionslösung im Vakuum bei max. 40°C bis auf etwa 15% des ursprünglichen Volumens eingedampft (2 Stunden) und das farblose Pulver (Glyphosate) filtriert. Die Reaktion wurde wie oben beschrieben wiederholt, jedoch wurde die Mutterlauge zur Eindampfung (Stufe c)) der jeweils nachfolgenden Ansätze mit eingesetzt und es wurde ausschließlich die zurückgewonnene Aktivkohle aus Stufe b) für den jeweils nachfolgenden Ansatz (Stufe a)) verwendet. Das Ergebnis ist in Tabelle 5 wiedergegeben.

Tabelle 5

Aktivkohle	Zyklus ML / A-Kohle	Gehalt PMG / %	Ausbeute PMG / %
ChemViron Carbon FZ 140x325	1	100,5	89,6
	5	100,3	92,0
	10	98,6	95,0
	15	97,8	93,4
	Durchschnitt:	99,0	94,6

Ergebnis

Bei 70°C Reaktionstemperatur erhält man unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens im Durchschnitt aus 15 Versuchen Glyphosate mit 94,6% Ausbeute und 99,0% Reinheit. Ein Rückgang der Katalysatoraktivität war nicht zu erkennen.

1. Verfahren zur Herstellung von N-(Phosphonomethyl)glycin
  - a) durch Oxidation von N-(Phosphonomethyl)iminodisäure (PMIDA) mit Peroxiden in wäßrigem Medium in Gegenwart eines heterogenen Katalysators im Temperaturbereich von 50 bis 100°C,
  - b) anschließender Abtrennung des festen Katalysators aus der wäßrigen Reaktionssuspension von Stufe a),
  - c) Aufkonzentrierung der Reaktionslösung aus Stufe b), insbesondere durch Eindampfen sowie
  - d) Abtrennung des N-(Phosphonomethyl)glycins aus der aufkonzentrierten Reaktionslösung aus Stufe c), insbesondere durch Filtration,
- dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator Aktivkohle mit einer Korngrößenverteilung  $98\% \leq 150 \mu\text{m}$  sowie  $\leq 40\% \leq 10 \mu\text{m}$  verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetzter PMIDA in Stufe a), eingesetzt wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man den Katalysator in einer Menge von 15 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetzter PMIDA in Stufe a), verwendet.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Peroxid Wasserstoffperoxid einsetzt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man das Molverhältnis von PMIDA zu Wasserstoffperoxid auf 1 : 1, 5 bis 1 : 5 einstellt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Molverhältnis von PMIDA zu Wasserstoffperoxid 1 : 1,7 bis 1 : 2 beträgt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Stufe a) in einem Temperaturbereich von 60 bis 70°C durchführt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Konzentration der wäßrigen Suspension in Stufe a) auf 1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte PMIDA, einstellt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der wäßrigen Suspension in Stufe a) auf 5 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte PMIDA, beträgt.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man den Katalysator in Stufe b) durch Filtration aus der wäßrigen Reaktionssuspension abtrennt.
11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man die Filtration in Stufe b) bei 50 bis 90°C durchführt.
12. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Filtration in Stufe b) bei 60 bis 70°C vornimmt.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Filtration in Stufe b) in einem Zeitraum von 5 bis 120 Minuten durchführt.
14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Zeitraum für die Filtration in Stufe b) 10 bis 30 Minuten beträgt.
15. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß man den abgetrennten Katalysator aus Stufe b) ganz oder teilweise wieder in Stufe a) zurückführt und auf diese Weise in einen Kreisprozeß einbindet.
16. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionslösung in Stufe c) bis zu einem Wassergehalt von 10 bis 70 Gew.-% aufkonzentriert.
17. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aufkonzentrierung der Reaktionslösung in Stufe c) bei Temperaturen von 20 bis 90°C und einem Vakuum von 20 bis 700 mbar durchführt.
18. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aufkonzentrierung der Reaktionslösung in Stufe c) bei Temperaturen von 40 bis 60°C und einem Vakuum von 80 bis 200 mbar vornimmt.
19. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man die Aufkonzentrierung der Reaktionslösung in Stufe c) in einem Zeitraum von 1 bis 4 Stunden durchführt.
20. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß die Mutterlauge aus Stufe d) ganz oder teilweise bei der Aufarbeitung des nachfolgenden Ansatzes entweder in Stufe b) und/oder Stufe c) eingesetzt und auf diese Weise in einen Kreisprozeß eingebunden wird.

DE 199 38 622 A1

The following data were abstracted from the documents submitted by the applicant

#### Method for the Production of N-phosphonomethylglycine

A method for the production of N-phosphonomethylglycine is described:

1. by oxidation of N-phosphonomethyliminodiacetic acid (PMIDA) with peroxides in an aqueous medium in the presence of a heterogeneous catalyst at a temperature in the range from 50 to 100° C,
2. followed by a separation of the solid catalyst from the aqueous reaction suspension from step a),
3. concentration of the reaction solution from step b), especially by evaporation as well as
4. separation of N-phosphonomethylglycine from the concentrated reaction solution from step c), especially by filtration, which is characterized in that, as catalyst, one uses activated carbon with a particle size distribution of 98%  $\leq$  150  $\mu$ m as well as  $\leq$  40%  $\leq$  10  $\mu$ m.

The activated carbon catalysts used in the process of the invention combine a high product selectivity with a high constant activity and facilitate an increase of the yield with constant product purity.

#### Specification

The present invention relates to a multi-stage method for the production of N-phosphonomethylglycine by oxidation of N-phosphonomethyliminodiacetic acid (PMIDA) with peroxides in the presence of a heterogeneous catalyst.

N-Phosphonomethylglycine is known in agriculture under the name of glyphosate which is highly active herbicide with fully systemic effect. It destroys annual and perinial common and grassy weeds. The application is multifarious and worldwide has gained enormous agricultural importance.

According to the state of technology, there are several production methods for the manufacture of glyphosate (PMG). For example, in the US 3 950 402, EP 0 472 693 B1 as well as US 4 147 719 patents there are described methods for oxidation of PMIDA with oxygen or with peroxides in the presence of a precious metal bound to activated carbon (Pt/C, Pd/C, Rh/C). In other methods the conversion is carried out only with activated carbon as catalyst (EP A 0 162 035, DE-OS 30 17518, US 3 969 398, WO 96/38455, WO 96/27602). It has been known from patent ES 9 202 254 to convert PMIDA in the presence of an ion exchange resin - preferably a cation exchanger in a proton form - with peroxides.

However, the described processes, even if they are highly efficient, have all certain disadvantages. Thus, the use of precious metal catalysts deposited on carriers stipulates that under the prevailing reaction conditions the precious metal can separate from the support and accumulate in the product and in the mother liquor. EP 0 472 693 B1 describes that this "leaching" can be minimized by flushing with nitrogen gas which however means additional technical expense.

The application of molecular oxygen or oxygen-containing gases stipulates the use of expensive pressure reactors and observation of high safety measures. Since the reaction under normal pressure proceeds very slowly, it is preferably carried out under pressures between 2 and 20 bar and in the temperature range from 80 to 150° C. A possibility for accelerating the reaction is described in patent application EP-A 0 162 035, in which the activated carbon in advanced step is subjected to oxidative treatment. This additional activation step is time consuming and unfavorable in terms of energy, since it requires very high temperatures (900-1200° C).

When one uses hydrogen peroxide as the oxidation agent in combination with activated carbon as catalyst, the above-



mentioned disadvantages can be extensively avoided, but the yields in the known processes (WO 96/38455; WO 96/27602) are behind the yields of the above-described processes. This is caused, among others, by the conditions that the activated carbon described above shows, in part, only moderate production selectivities, poor separation ability, and short service times.

Therefore, the object of the present invention is to develop a method for the production of glyphosate

1. by oxidation of PMIDA with hydrogen peroxide in an aqueous medium in the presence of an activated carbon catalyst in a temperature range from 50 to 100° C,
  2. the following separation of the solid catalyst from the aqueous reaction suspension from step a),
  3. concentration of the clear reaction solution from step b), especially by evaporation as well as
  4. separation of the glyphosate from the concentration reaction solution from step c), especially by filtration,
- which does not have the indicated disadvantages according to the state of technology, but, with a limited technical expenditure, leads to a significant increase in yield of N-phosphonomethylglycine.

This problem was solved according to the invention by using, as catalyst, activated carbon with a particle size distribution of 98%  $\leq$  150  $\mu\text{m}$  as well as  $\leq$  40%  $\leq$  10  $\mu\text{m}$ .

Surprisingly, we have found that by using activated carbon according to the invention of which the filtration properties in step b) considerably improved and therewith the yield losses in step b) can be decreased. Moreover, it was not foreseeable that the activated carbons proposed according to the invention can show high product selectivities without previous activation, the used activated carbons without purification or reactivation treatment can be recycled from step b) in step a) as well as they have good filtration properties and long service life.

The process corresponding to the present invention comprises at least four steps. In the first step a) the oxidation of PMIDA in aqueous medium takes place, whereby the reaction conditions can vary within broad limits. The reaction temperature

is in the range from 50 to 100° C, but especially between 60 and 70° C, in order that the thermal stress during the reaction can be kept as low as possible. Hydrogen peroxide is preferably used as peroxide. Thereby all customary concentrations of aqueous hydrogen peroxide solution can be used, but mainly the 30% solution is used. One preferably operates with a molar factor of hydrogen peroxide from 1.5 to 5 based on the quantity of the charged PMIDA. Especially a molar factor between 1.7 and 2 is preferred, since here the best economy can be achieved. The charged quantity of activated carbon can vary in the range from 5 to 50% by weight, whereby for economy reasons 15 to 25% by weight are preferably used. The concentration of the aqueous suspension is preferably adjusted from 1 to 30% by weight, but especially from 5 to 10% by weight, referred to the charged PMIDA. Reaction-technically, one proceeds as follows: water, PMIDA, and activated carbon are precharged at the reaction temperature, and then hydrogen peroxide is added over a constant period. Depending on temperature and the catalyst component, the reaction times amount to about 1 to 3 hours.

In the following step b) the solid catalyst is separated from the aqueous reaction step a), which can be done according to known methods such as filtration or centrifugation. The separation is preferably carried out by filtration at a reaction temperature from 50 to 90° C, possibly also under pressure. The separation step is preferably carried out at 60 to 70° C and in a time from 5 to 120 minutes but especially between 10 and 30 minutes. According to a preferred operation form, the separated catalyst directly or after washing is recycled to reaction step a). Within the scope of the present invention, it is also possible to remove a certain part of the catalyst per reaction batch and replace it by a fresh catalyst.

After separation of the catalyst the (clear) reaction solution from step b) is concentrated in step c) by evaporation, whereby the concentration is preferably carried out at temperatures from 20 to 90° C and in a vacuum of 20 to 700 mbar up to a preferred water content from 10 to 70% by weight. The thermal

losses of glyphosate are minimal when the concentration is carried out at temperatures from 40 to 60° C and in a vacuum from 80 to 200 mbar in a period not longer than 4 hours.

Then in step d) the separation of glyphosate from the concentrated reaction solution from step c) is preferably carried out by filtration but also by centrifugation. According to a preferred mode of operation, the product (glyphosate) can be subjected to a purification step with water, and the wash water can be combined with the aqueous reaction solution from step d) (mother liquor).

It is particularly advantageous to recycle the mother liquor from step d) (aqueous reaction solution from step d)) into step b) (catalyst separation) and/or step c) (concentration) completely or after separation of a partial stream. In this manner the mother liquor is included in a cycle process, which decreases the quantity of the disposable mother liquor, and the residual quantities of glyphosate, according to its solubility in the mother liquor, is recycled into the process.

The process of the present invention shows the following surprising advantageous:

#### Reduction of the Catalyst Quantity

The activated carbon catalyst used according to the invention combines a high product selectivity with a high constant activity. These properties make possible in an effective manner to include the catalyst used in a recycling process which significantly reduces the charge and waste quantities.

#### Yield Increase at Constant Product Purity

The yield increase according to the process of the present invention is based on the principle that the catalysts have long service life and, in addition, the thermal losses of product glyphosate can be minimized by short filtration times.

Due to the ability of activated carbon to adsorb organic molecules, in the case of fresh activated carbon a part of the formed glyphosate remains clinging to the activated carbon and thus decreases the yield. Activated carbon in most cases is obtained as a wet filter cake and by the adhering mother liquor the glyphosate dissolved in it is removed. These losses at the start and at the end are decreased when in the process of the present invention a catalyst having a long service life is used. The efficient filtration properties of the activated carbon catalyst according to the invention reduce the thermal yield losses, because the optimum reaction time in step a) is not prolonged by the filtration operation in step b). Moreover, an increase of the yield is attained when in step c) (recovery) the reaction solution is rapidly evaporated under mild conditions.

The indicated advantages lead to a cost decrease in a double respect, mainly by the decrease of the expense for glyphosate due to increased yield at a constant product purity and by the cost savings for the purchase and disposal of the catalyst. The following examples together with comparison examples should better illustrate the invention.

	Acronym	Explanation
PMG	N-phosphonomethylglycine	= glyphosate
PMIDA	N-phosphonoiminodiacetic acid	
Yield	referred to 100%	of pure glyphosate
E	=	invention
V	=	comparison

### Examples

#### Example 1

Service Lives of Powdery and Granular Activated Carbons at 90° C

A charge of 0.9 g (15% by weight referred to PMIDA) of activated carbon indicated in Table 1 and 5.9 g (0.026 mol) PMIDA was prepared at 90° C in 100 ml water. Then to the stirred mixture at 90° C, one added drop-wise 5.9 g (0.052 mol; 2.0 molecule equivalent based on PMIDA) of 30% aqueous hydrogen peroxide solu-

tion within 15 minutes, and after finishing the addition, the reaction mixture was stirred for another 30 minutes at 90° C. Then the activated carbon was filtered hot (90° C, 5 minutes), and the clear reaction solution was concentrated to dryness in vacuum (30 minutes). The reaction was repeated as described above, but the recovered activated carbon was used according to the number of cycles indicated in Table 1. The results are given in Table 1.

Table 1

test	activ. carbon	A carbon cycles for PMIDA < 1%	particle size distribution <sup>1)</sup>
------	---------------	-----------------------------------	---------------------------------------------

- <sup>1)</sup> particle size analysis; dry disperser (Sympatec Helos)  
<sup>2)</sup> screen analysis

### Example 2

Starting Losses with Fresh Activated Carbon Norit SX Plus at 90° C

A charge of 14.3 g activated carbon Norit SX Plus (15% by weight based on PMIDA) and 95.4 g (0.42 mol) PMIDA was prepared at 90° C in 1500 ml water. Then to the stirred mixture heated to 90° C, one added drop-wise 95.2 g (0.84 mol; 2.0 mol equivalent based on PMIDA) of 30% aqueous hydrogen peroxide solution within 30 minutes, and after completing the addition the reaction mixture was stirred at 90° C for 30 minutes. Then the activated carbon was filtered (90° C, 10 minutes), the clear reaction solution was evaporated in vacuum at maximum 40° C up to about 15% of the original volume (2 hours), and the colorless powder (N-phosphonomethylglycine) was filtered off. The reaction was repeated as described above, but the recovered activated carbon was used a second time. The results are given in Table 2.

Table 2

activ. carbon	PMG yield difference from 2 <sup>nd</sup> to 1 <sup>st</sup> cycle
Norit SX Plus	+5.2

### Result

By recycling the activated carbon from step b) (catalyst separation) to step a) (reaction) the yield improved by more than 5%.

### Example 3

Charge Losses with Fresh Activated Carbon  
Chem Viron Carbon FZ at 60° C

The test series was carried out as described in Example 2, but the reaction was carried out at 60° C and 19.1 g activated carbon Chem Viron Carbon FZ 140 x 325 (20% by weight based on PMIDA) were charged. After adding hydrogen peroxide, the reac-

tion mixture was stirred at 60° C during 150 minutes for attaining a complete conversion. The result is given in Table 3.

Table 3

activ. carbon	PMG yield difference from the 2 <sup>nd</sup> to 1 <sup>st</sup> cycle
Chem Viron Carbon FZ 140 x 325	+ 4.4

#### Example 4

Comparison of the Filtration Times of Activated Carbon (Step b))

A suspension of 10 kg of activated carbon specified in Table 4 was prepared in 650 L water and was filtered through a pressure suction filter (2 bar) with a filter surface of 0.25 m<sup>2</sup>. The average filtration times are given in Table 4.

Table 4

1) particle size distribution: 32%  $\leq$  10  $\mu$ m, 98%  $\leq$  360  $\mu$ m

\* filtration time

#### Example 5

Optimized Method for Recycling Activated Carbon Chem Viron Carbon FZ 140 x 325 and of the Mother Liquor at 70° C According to the Invention

A charge of 18.7 g activated carbon Chem Viron Carbon FZ 140 x 325 (15% by weight referred to PMIDA) and 124.9 g (0.55 mol) PMIDA was prepared at 70° C in 1500 ml water. Then to the stirred mixture at 70° C, one added drop-wise 124.7 g (1.1 mol; 2.0 mol equivalent based on PMIDA) 30% aqueous hydrogen peroxide solution within 60 minutes, and after completed addition the re-

action mixture was stirred at 70° C for 60 minutes. Then the activated carbon was filtered (70° C, 10 minutes), the clear reaction solution was evaporated in vacuum at maximum 40° C to about 15% of the original volume (2 hours), and the colorless powder (glyphosate) was filtered. The reaction was repeated as described above, but the mother liquor was used for evaporation (step c)) of the actually following batches, and the recovered activated carbon from step b) was used for the following charge (step a)). The results are given in Table 5.

Table 5

activ. carbon	cycle ML/A carbon	% PMG content	% PMG yield
Chem Viron	1	100.5	89.6
Carbon FZ			
140 x 325	5	100.3	92.0
	10	98.6	95.0
	15	97.8	93.4
	average:	99.0	94.6

#### Result

At the reaction temperature of 70° C, while using the method according to the invention, on average from 15 experiments one obtains glyphosate in 94.6% yield and 99.0% purity. No decrease of the catalyst activity was detected.

#### Patent Claims

1. A method for the production of N-phosphonomethylglycine
  - a) by oxidation of N-phosphonomethyliminodiacetic acid (PMIDA) with peroxides in aqueous medium in the presence of a heterogeneous catalyst in the temperature range from 50 to 100° C,
  - b) following separation of the solid catalyst from the aqueous reaction suspension from step a),



- c) concentration of the reaction solution from step b), especially by evaporation as well as
- d) separation of N-phosphonomethylglycine from the concentrated reaction solution from step c), especially by filtration,

is characterized by the use, as catalyst, activated carbon with a particle size distribution  $98\% \leq 150 \mu\text{m}$  as well as  $\leq 40\% \leq 10 \mu\text{m}$ .

2. A method according to claim 1 is characterized in that the catalyst is used in a quantity from 5 to 50% by weight based on the quantity of the PMIDA charged in step a).

3. A method according to claims 1 and 2 is characterized in that one uses the catalyst in a quantity of 15 to 25% by weight based on the quantity of the PMIDA charged in step a).

4. A method according to claims 1 to 3 is characterized in that hydrogen peroxide is used as peroxide.

5. A method according to claims 1 to 4 is characterized in that the molar ratio of PMIDA to hydrogen peroxide is set to 1:1.5 to 1:5.

6. A method according to claims 1 to 5 is characterized in that the molar ratio of PMIDA to hydrogen peroxide is 1:1.7 to 1:2.

7. A method according to claims 1 to 6 is characterized in that step a) is carried out in the temperature range from 60 to 70° C.

8. A method according to claims 1 to 7 is characterized in that the concentration of the aqueous suspension in step a) is adjusted to 1 to 30% by weight based on the PMIDA charge.

9. A method according to claims 1 to 8 is characterized in that the concentration of the aqueous suspension in step a) is in the range from 5 to 10% by weight based on the PMIDA charge.

10. A method according to claims 1 to 9 is characterized in that the catalyst in step b) is separated from the aqueous reaction suspension by filtration.

11. A method according to claims 1 to 10 is characterized in that the filtration in step b) is carried out at 50 to 90° C.

12. A method according to claims 1 to 11 is characterized in that the filtration in step b) is carried out at 60 to 70° C.

13. A method according to claims 1 to 12 is characterized in that the filtration in step b) is carried out in a period ranging from 5 to 120 minutes.

14. A method according to claims 1 to 13 is characterized in that the time for the filtration in step b) ranges from 10 to 30 minutes.

15. A method according to claims 1 to 14 is characterized in that the catalyst separated from step b) is recycled fully or partly in step a), and in this manner it is in a recycling process.

16. A method according to claims 1 to 15 is characterized in that the reaction solution in step c) is concentrated to a water content from 10 to 70% by weight.

17. A method according to claims 1 to 16 is characterized in that the concentration of the reaction solution in step c) is carried out at temperatures from 20 to 90° C and in a vacuum from 20 to 700 mbar.

18. A method according to claims 1 to 17 is characterized in that the concentration of the reaction solution in step c) is carried out at temperatures from 40 to 60° C and in a vacuum from 80 to 200 mbar.

19. A method according to claims 1 to 18 is characterized in that the concentration of the reaction solution in step c) is carried out in a period of time from 1 to 4 hours.

20. A method according to claims 1 to 19 is characterized in that the mother liquor from step d) is totally or partly used in the working up of the following batch either in step b) and/or step c), and in this manner it is included in a cyclic process.